

課題番号 : F-14-BA-26  
利用形態 : 技術代行  
利用課題名(日本語) : セルロースの分解反応の経時変化の可視化  
Program Title (English) : Direct analysis for solvolysis of cellulose by using FIB-SEM and EDX  
利用者名(日本語) : 根本耕司  
Username (English) : K. Nemoto  
所属名(日本語) : 1) 独立行政法人 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター  
Affiliation (English) : 1) Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

## 1. 概要(Summary)

セルロースを原料とする化学変換反応の多くは、酸による加溶媒分解反応であるが、その詳しい反応メカニズムはよく理解されていない。幾つか妥当な反応機構が提唱されているものの、その理解を妨げるのがセルロースの分解により生じる黒色不溶のフミン質の存在であった。難溶性かつ難反応性のセルロースは、加溶媒分解反応の傍ら、過分解してフミン質へと変化してしまう。そのため、加溶媒分解反応における物質収支だけでなく確たる構造的な情報も得られないために、その反応機構は長らく不明のままであった。我々は、より詳細な反応機構の解明と理解が、高機能触媒設計への指針になりうると考えた。これまで、反応中間体の分光学的な解析や反応終了後の黒色残渣の元素分析などを行い、セルロース表面に存在する多数の水酸基の減少という事実を分光学的に明らかにしてきた。これらの実験結果は、これまでに我々が予想してきた、金属触媒によるセルロースの分解反応の初期反応の機構と矛盾しないものである。そこで、本プラットフォームの支援を受け、セルロースの加溶媒分解反応において、EDXを用いた元素マッピングや FIB-SEM (2D 分析、点分析)を用いたセルロース断面の変化の様子の直接観察を検討することで、触媒によるセルロース分子の分解機構の詳細な解明に取り組んだ。

## 2. 実験(Experimental)

・使用した機器

FIB-SEM、EDX (FEI 社, Helios NanoLab-600i)

・試料の調製

触媒による加溶媒分解反応の残渣を精製し、乾燥させた後、反応残渣表面に適切な金属薄膜を蒸着し分析に供した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

種々の反応条件で生じた反応残渣を解析したところ、使用した溶媒によって形状や色が大きく異なるということが分かった。特に、反応溶媒として水を用いた場合に、セルロースは過分解反応を起こし、残渣表面のみならず、内部にまで多数の空隙が生じていることが FIB-SEM 観察の結果から明らかとなった。そこで、残渣内部に残存すると思われる触媒由来の金属成分に関して EDX による分析を行うことで、触媒分子のセルロース成分に対する侵襲の様子を間接的に評価できないかと考え、実際に分析を試みたものの、反応に使用した触媒量が少なく、今回の分析では触媒成分の痕跡を観測するに至らなかった。

今後は蒸着金属のカバレッジや導電性、特性 X 線のエネルギースペクトルを考慮して、反応残渣の表面構造と断面構造の高分解能観察及び EDX による触媒金属分布の分析が可能な蒸着材料の選定を行い、蒸着条件の最適化及び観察に最適な反応条件(触媒量の再検討など)を模索し、再度分析に挑戦したい。

## 4. その他・特記事項(Others)

分析、解析を行って頂いた数理物質科学研究科 電子物理工学専攻 村上助教、数理物質エリア支援室 小林様に深謝申し上げます。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし

## 6. 関連特許(Patent)

なし